

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-039214

(43)Date of publication of application : 13.02.1996

(51)Int.Cl.

B22D 11/10

B22D 41/54

C04B 35/057

C04B 35/043

(21)Application number : 06-197280

(71)Applicant : KUROSAKI REFRACT CO LTD
NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 30.07.1994

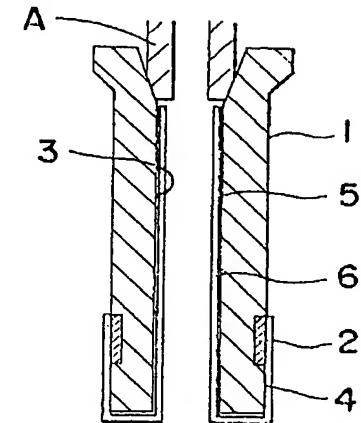
(72)Inventor : NISHI TAKASHI
NAGATA HIROSHI
MATSUO YUKIHISA
NISHIHARA RYOJI
INADA TOMOMITSU
ISHIMATSU HIROYUKI
MATSUI TAIJIRO

(54) NOZZLE FOR CONTINUOUS CASTING

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a nozzle excellent in sticking resistance property of inclusion and metal, etc., in molten steel, to prevent the pick-up of carbon in casting of dead soft steel, to improve the quality of the steel and to stabilize the operation by specifying the compositions of an MgO-CaO-SiO₂ base composition without containing carbon.

CONSTITUTION: The long nozzle is arranged below a ladle lower nozzle A and the long nozzle body 1 is made of an alumina-graphite refractory and a zirconia-graphite refractory 2 is fitted to a slag line and a refractory layer 6 without containing the carbon is arranged on the inner hole surface 3 and the outer periphery 4 at the lower part thereof through a joint filler 5. The refractory layer 6 is composed of the composition of MgO-CaO-SiO₂ base, and this composition contains 5-87wt.% CaO, 10-92wt.% MgO and 2-15wt.% SiO₂. Therefore, this nozzle is excellent in sticking resistance property since low m. p. compound having the refractoriness resisting to the casting of molten steel and further, the low m. p. of wide liquid phase producing range is formed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 22.12.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-39214

(43)公開日 平成8年(1996)2月13日

(51)Int.C1.⁶
B 2 2 D 11/10
41/54
C 0 4 B 35/057

識別記号 330 T

F I

技術表示箇所

C 0 4 B 35/ 02
35/ 04

A
C

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平6-197280

(22)出願日

平成6年(1994)7月30日

(71)出願人 000170716

黒崎窯業株式会社

福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 西 敬

福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号

黒崎窯業株式会社内

(72)発明者 永田 博志

福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号

黒崎窯業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小堀 益

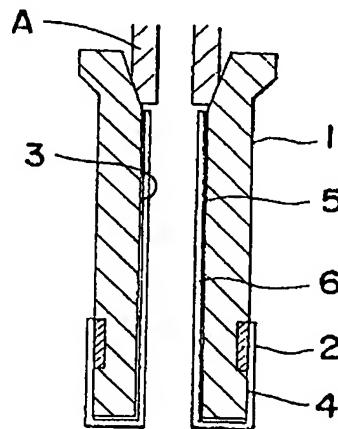
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 連続鋳造用ノズル

(57)【要約】

【目的】 溶鋼中介在物・地金等の難付着性に優れ、また、極低炭素鋼の鋳造においてはカーボンピックアップを防止し、鋼の品質向上、操業の安定化を図る連続鋳造用ノズル、とくに、使用中に液相を生成し、アルミナやFe酸化物との反応によりさらに低融点化・溶損し、溶鋼中介在物を付着しにくい組成物からなる連続鋳造用ノズルの提供。

【構成】 同組成物はCaOを5~87重量%と、MgOを10~92重量%と、SiO₂を2~15重量%含有し、さらに、これに、Al₂O₃を3重量%以下とを含有する組成物からなる。またこれらの組成物をカーボンを含む耐火物からなる本体の溶鋼と接する箇所に耐火組成物層として設けた。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 カーボンを含まないMgO-CaO-SiO₂系の組成物からなる連続鋳造用ノズルであって、同組成物はCaOを5～87重量%と、MgOを10～92重量%と、SiO₂を2～15重量%含有する組成物からなることを特徴とする連続鋳造用ノズル。

【請求項2】 請求項1の記載において、カーボンを含まないMgO-CaO-SiO₂系の組成物がAl₂O₃を3重量%以下とを含有する組成物からなることを特徴とする連続鋳造用ノズル。

【請求項3】 カーボンを含む耐火物からなる本体の溶鋼と接する箇所にカーボンを含まない耐火組成物層を設けた連続鋳造用ノズルであって、前記耐火組成物層はMgO-CaO-SiO₂系の組成物からなり、CaOを5～87重量%と、MgOを10～92重量%と、SiO₂を2～15重量%含有する組成物からなることを特徴とする連続鋳造用ノズル。

【請求項4】 請求項3の記載において、カーボンを含まないMgO-CaO-SiO₂系の組成物がAl₂O₃を3重量%以下とを含有する組成物からなることを特徴とする連続鋳造用ノズル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、連続鋳造において、取鍋、タンディッシュ等に取り付けて使用される連続鋳造用ノズルに関する。

【0002】

【從来の技術】 近年、自動車用鋼板、DI缶用ブリキ材等の加工性向上のニーズに伴い、溶鋼の精練、連続鋳造工程においても溶鋼の高純度化、高清浄度化の要求は益々強くなっている。現在、精錬工程においては超極低炭素鋼の溶製に伴い、連続鋳造工程におけるカーボンピッケアップ防止は重要な課題となっている。

【0003】 また、溶鋼中介在物低減対策として、溶鋼の脱ガスやタンディッシュの堰による介在物の吸収あるいは浮上等の努力が行われている。

【0004】 連続鋳造では取鍋からタンディッシュへ、あるいはタンディッシュからモールドへ溶鋼を順次移送するに当たって、ロングノズル、タンディッシュノズル、浸漬ノズル等のノズルが使用されている。このノズルには耐食性、耐スポーリング性に優れているアルミナ・グラファイト質耐火物が使用されている。

【0005】 このアルミナ・グラファイト質のノズルは、溶鋼の鋳造において鋼中の介在物の析出・付着によりしばしばノズル閉塞が生じ、とくにアルミキルド鋼の鋳造におけるアルミナ介在物の析出・付着が顕著である。ノズル閉塞の発生は、鋳型内の溶鋼流を乱し連続鋳造用フラックスの巻き込みによる品質悪化の原因となり、また、連続鋳造回数が減少し、生産効率の低下を招く。

【0006】 介在物によるノズル閉塞を防止するためにノズル内へのArガスの吹込みにより介在物の除去を行なっているが、一方ではArガスの吹込みに起因したパウダーの巻き込みによる鋼の表面欠陥も生じている。

【0007】 介在物によるノズル閉塞、とくにアルミナ介在物によるノズル閉塞は次のようにして生じると考えられる。

【0008】 すなわち、(1) 鋼中のアルミニウムは空気による酸化、耐火物中のシリカとの酸化・還元反応により供給される酸素による酸化等の二次酸化によりアルミナを生成する。(2) このアルミナが拡散・凝集し、アルミナクラスターが形成される。(3) ノズルの稼働表面ではカーボンが消失し、表面が凹凸状になる。

(4) このノズルの稼働表面近傍には溶鋼流において、50～100μmの流速の無いよどみが存在し、溶鋼との比重差または物理的付着力からアルミナクラスターが内壁面に付着する。(5) クラスター間には溶鋼中の酸化物(MnO、SiO₂、CaO、MgO等)の液相が付着しており、これをボンドとしてアルミナクラスター層が形成され、順次アルミナクラスター層が厚くなり、ノズル閉塞となる。

【0009】 このような連続鋳造用ノズルのノズル閉塞を防止するために、特開昭56-165548号公報、特開昭57-383668号公報、特開昭57-56377号公報等には、石灰・カーボン質煉瓦を用いた連続鋳造用ノズルが開示されている。この石灰・カーボン質連続鋳造用ノズルの石灰成分は溶鋼中から析出するアルミナと反応してCaO·Al₂O₃、3CaO·Al₂O₃等の低融点物質を生成しノズル内壁に留まることなく流れ、これによってノズル閉塞の防止効果があるとされている。

【0010】 しかしながら、このCaO-Al₂O₃系の低融点物質生成による介在物付着防止は、1500℃近傍での液相生成領域が狭いため、また、液相を生成するのがCaOとAl₂O₃の量比がほぼ1:1の領域に限られ、とくに、長時間の鋳造では、初期に付着防止効果を発揮しても、時間の経過と共に付着しはじめて遂にはノズルが閉塞してしまう。

【0011】 また、アルミナ・グラファイト質の素材の耐スポーリング性、耐侵食性を損なうことなく表面の耐酸化性を向上させた耐火物組成が、特公昭49-48047号公報によって公知であるが、低融物を生成しにくく、介在物の付着防止効果に劣ること、また、炭酸カルシウムからガスが発生するため施工体の組織が悪化し良くない。また、施工厚さが薄いため、持続時間が短いという欠点がある。さらに、アルミナ・グラファイト質ノズルは耐スポーリング性向上のため、通常グラファイトを20～30重量%程度含有している。体積比では40%程度となり、稼働面にも広く露出している。溶鋼の鋳造においては、ノズル稼働表面のカーボンは摩耗によ

り、あるいは溶鋼中酸素との反応により溶鋼中へ取り込まれてしまう。近年の精錬技術はシングルpassオーダーの超極低炭素鋼の溶製を可能としており、連続鋳造工程においてもカーボンピックアップの防止は必須となつてきている。取鋼用耐火物、TD用耐火物、連鋳用パウダー等のカーボンレス化が進められており、アルミナ・グラファイト質ノズルについてもカーボンレス化のニーズは強い。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、溶鋼中介在物・地金等の難付着性に優れ、また、極低炭素鋼の鋳造においてはカーボンピックアップを防止し、鋼の品質向上、操業の安定化を図る連続鋳造用ノズル、とくに、使用中に液相を生成し、アルミナやFe酸化物との反応によりさらに低融点化・溶損し、溶鋼中介在物を付着しにくい組成物からなる連続鋳造用ノズルを提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、カーボンを含まないMgO-CaO-SiO₂系の組成物からなる連続鋳造用ノズルであって、同組成物はCaOを5～87重量%と、MgOを10～92重量%と、SiO₂を2～15重量%含有する組成物からなることを特徴とする。

【0014】また、この組成物は3重量%以下のAl₂O₃を含有せしめることができる。本発明の耐火組成物は介在物付着防止のために溶鋼温度で液層を生じやすい組成となっている。また、付着防止、カーボンピックアップ防止のために従来耐スポーリング性向上を目的に使用していたグラファイトを含んでいない。

【0015】本発明の組成物において最も注目すべき点はSiO₂の含有量である。ノズル使用中にMgO-CaO-SiO₂系低融点化合物を積極的に生成するには少なくとも2%以上のSiO₂が必要である。また、SiO₂量の増加に伴い液相生成量が増加するが、15重量%を越えると溶損が著しく大きくなり、使用不能となる。望ましいSiO₂含有量は3～12重量%である。また、付着防止機能を十分に發揮するためには液相を容易に生成することが望ましいので、SiO₂成分は0.2～1mm以下の微粉で添加する方が良く、珪石の微粉や、非晶質超微粉シリカの使用が好ましい。

【0016】CaOとMgOも低融点化合物生成のために、CaOは最低5重量%、MgOは最低10重量%必要である。また、CaOとMgOの比はCaOが豊富な方が良い。粒度構成上、特にカルシア、ドロマイド原料等の粗粒部分は耐火度維持のためにCaO含有量が多い方が良い。MgO単味であると液相生成量が多くなり、耐火度が下がり溶損過多となる。CaOとMgOの上限値は他成分との関係より、CaOが87重量%、MgOが92重量%である。

【0017】ただし、CaOを多量に含有した場合、消化により実使用上安定性に欠ける。そのため、粒度構成上CaOは0.5mm以上の粒径でより多く添加する方が好ましく量的にも20～50重量%の範囲が好ましい。

【0018】この耐火組成物の原料としては、マグネシアクリンカー、ドロマイドクリンカー、カルシアクリンカー、珪石、非晶質超微粉シリカ、ポルトランドセメント、アルミナセメント等を使用することができる。

【0019】アルミナセメントはAl₂O₃を多量に含有するために、耐火度の低下を招く。それで、先に述べたようにAl₂O₃含有量3%以下での使用が好ましい。ポルトランドセメントはCaO、SiO₂を主成分としており、特に、微粉部分のCaO量あるいはSiO₂量增加に役立つ。その使用量は、先に述べたようにCaO 5～87重量%、SiO₂ 2～15重量%にてなされる。

【0020】耐スボーリング性向上、あるいは韌性アップを目的に、金属ファイバーを添加すると良い。

【0021】添加するファイバーの材質は耐食性、構造面から、ステンレス鋼が最も望ましいが、これに限らず、例えば、普通鋼、炭素鋼、Ni-Cr鋼、Cr-Mo鋼、Cr鋼、Cr-V鋼、Al、Al合金等の非鉄金属でも構わない。形状はビリビリ振動切削法により作成されたΦ30～200μm×長さ2～20mmが最も好ましいが、その形状は、ストレート、曲線、山形、波形などのいずれでも良い。金属ファイバーの添加量は5重量%以下が良く、各ファイバーの比重等に合わせて適宜決定する。

【0022】さらに、本発明の連続鋳造用ノズルは、アルミナ・グラファイト質のようなC含有耐火物から形成したノズルの溶鋼の通過する内孔部、底部、吐出孔部等、溶鋼と接触する面を、上記耐火組成物によって被覆した構造とすることもできる。

【0023】被覆方法としては、事前に成形した円筒状の成形品を縦方向あるいは横方向に2分割以上にしたものをアルミナ・グラファイト質ノズルにセットする方法、ノズルの内孔部および外周部に中子をセットし、その隙間に流し込み成形する方法等が可能である。また、この時、内孔部、底部、及び吐出孔部ではアルミナ・グラファイト質ノズルとの間に0.5mm以上の目地を設け、外周部は目地不要の構造とする。この目地は本発明品とアルミナ・グラファイト質ノズルの膨張差を吸収するために設けるもので、0.5mm未満では本発明品の膨張によりアルミナ・グラファイト質ノズルに亀裂が発生する。被覆の厚みは耐食性を考慮すると5mm以上が望ましい。

【0024】本発明の組成物は、従来のアルミナ・グラファイト質ノズルと比較して耐火度が低く、耐スボーリング性にも劣る。そこで、本発明品を有効に使用するに

は従来のアルミナ・グラファイト質、ジルコニア・グラファイト質、マグネシア・グラファイト質等のカーボン含有耐火物のノズルの被覆材として使用することができる。

【0025】特に本体が耐スコーリング性、耐食性、強度等に優れるアルミナ・グラファイト質、ジルコニア・グラファイト質の場合、カーボンを含有していても本被覆耐火組成物と組み合わせると、その複合成形体も製造し易く、且つ、両方の特性を失うことなく効果が発揮できる。

【0026】

【作用】 $MgO-CaO-SiO_2$ 系は SiO_2 リッチの領域で従来の Al_2O_3-CaO 系耐火組成物より低融点化合物を形成し、1500～1550°C近傍で広い液相生成領域を持つ。また、アルミナとの反応によってさらに低融点化する。

【0027】

【実施例】添付各図は、本発明の耐火組成物を適用したノズルの構造を示すもので、本発明の耐火組成物によって溶鋼と接する面を被覆した例を示す。

【0028】図1は、鍋下ノズルAの下に配置された口*

*シングノズルを示し、本体1をアルミナ・グラファイト質耐火物で作成し、スラグラインにジルコニア・グラファイト質耐火物2を取付けたもので、その内孔面3と下方外周4に目地材5を介してカーボンを含有しない耐火物層6を設けている。

【0029】また、図2はタンディッシュ下ノズルBの下に配置された浸漬ノズルの例を示し、本体1の内孔面3と溶鋼吐出孔7と下方外周4に目地材5を介してカーボンを含有しない耐火物層6を設けた例を示す。

10 【0030】さらに、図3は一体型の浸漬ノズルに適用した例を示し、本体1の開口朝顔部8を含め、内孔面3と溶鋼吐出孔7と下方外周4に目地材5を介してカーボンを含有しない耐火物層6を設けた例を示す。

【0031】上記各図に示す例において、各ノズルを本発明のカーボンを含有しない耐火組成物によって形成することもできる。

【0032】表1は、上記各図に示すカーボンを含有しない耐火物層6の組成物と化学組成と構成原料の配合組成を重量%によって示すもので、比較例として本体を構成する耐火組成物との特性比較を示す。

【表1】

Na	実施例						比較例 アルミナ・グラファイト質	
	1	2	3	4	5	6		
化学組成 (重量%)	SiO ₂	2	3	15	3	3	9	18
	Al ₂ O ₃	0.5	-	3	-	3	2	40
	ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	-
	MgO	92	72	46	10	83	60	-
	CaO	5	24	33.5	86	11	26	-
	SiC	-	-	-	-	-	-	-
	F. C	-	-	-	-	-	-	33
	その他	0.5	1	2.5	1	1	3	-
配合組成 (重量%)	マグネシアクリンカー +0.21mm -0.21mm	30 48	- 12	48 -	- 43	10 43	50 10	-
	ドロマイトクリンカー +0.21mm -0.21mm	20 -	45 35	- -	14 -	40 -	- -	-
	カルシアクリンカー +0.21mm -0.21mm	- -	5 -	- -	50 33	- -	- -	-
	珪石 -0.21mm	-	-	1	-	-	-	-
	シリカフラー	2	3	3	3	3	-	-
	アルミニセメント	-	-	-	-	4	-	-
	ポルトランドセメント	-	-	50	-	-	40	-
	見掛け気孔率(%)	19.8	20.0	20.6	20.1	18.8	18.8	17.5
かさ比重								2.83
曲げ強さ(MPa)								2.7
介在物付着厚さ(mm)								0.5
溶損指数								100
50								105
7								115
102								106
110								115

★

【0033】同表に示す組成物を用いて、上記各図に示すノズルを製造し、ノズル閉塞防止対策として実炉テストに供した。

すノズルを製造し、ノズル閉塞防止対策として実炉テス

【0034】アルミキルド鋼を鋳造し、従来のアルミニウム・グラファイト質ノズルと比較した結果を表1の介在物付着厚さに示す。本発明の組成物を使用したノズルにおける介在物の付着はほとんど無く、また、鋳片の非金属介在物数、表面欠陥、内部欠陥は減少し、良好な結果を示した。また、本発明により、ノズル閉塞は発生しにくくなり、安定した操業が行えるようになった。

【0035】また、極低炭素鋼の鋳造に使用した結果、従来のアルミニウム・グラファイト質ノズルを使用した場合と比較、ロングノズルで3.5 ppm、浸漬ノズルで1.5 ppmのカーボンピックアップ防止効果が得られた(図4)。

【0036】図4は、2次精錬終了後の取鍋、鋳造中のタンディッシュから採取したサンプル及び製品のC含有量を測定したものであり、△Cは、取鍋-タンディッシュ間、タンディッシュ-製品間のカーボンピックアップ量を示す。

【0037】

【発明の効果】本発明の耐火組成物の使用によって以下の効果を奏する。

【0038】(1) 溶鋼の鋳造に耐え得る耐火度を有する一方、低融点の広い液相生成領域を持つ低融点化合物

物を形成するので、従来の $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ 系耐火組成物より難付着性に優れたものとなる。

【0039】(2) 極低炭素鋼の鋳造においても、溶鋼へのカーボンピックアップが効果的に防止できる。

【0040】(3) カーボンを含む耐火物からなる本体とカーボンを含まない耐火組成物の被覆層との組み合わせの場合、上述(1), (2)の効果と共に連続鋳造用ノズルとして長寿命化が計れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 ロングノズルに適用した実施例を示す。

【図2】 浸漬ノズルに適用した実施例を示す。

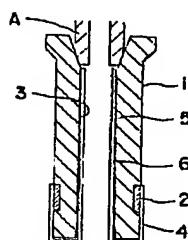
【図3】 一体型の浸漬ノズルの実施例を示す。

【図4】 各工程のCピックアップを示す。

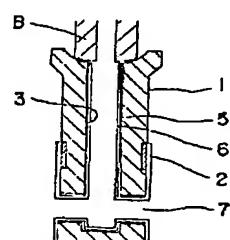
【符号の説明】

A 鍋下ノズル	B タンディッシュ下ノズル
1 ノズル本体	2 スラグライン耐火物
3 ノズル内孔面	4 ノズル下方外周面
5 目地材	6 カーボンを含有しない耐火物層
7 溶鋼吐出孔	8 開口朝顔部

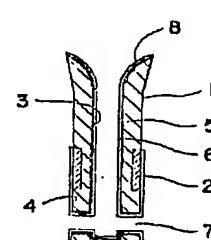
【図1】



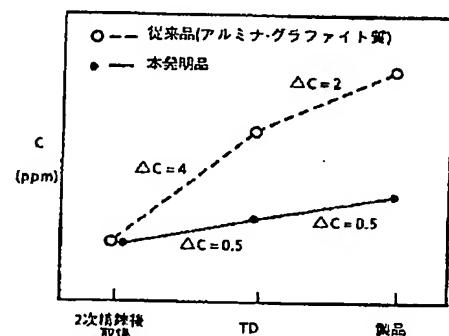
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int.CI.⁶

C 0 4 B 35/043

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 松尾 幸久

福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号
黒崎窯業株式会社内

(72) 発明者 西原 良治

福岡県北九州市戸畠区飛幡町1番1号 新
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72) 発明者 稲田 知光

福岡県北九州市戸畠区飛幡町1番1号 新
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72) 発明者 石松 宏之

福岡県北九州市戸畠区飛幡町1番1号 新
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72) 発明者 松井 泰次郎

福岡県北九州市戸畠区飛幡町 1 番 1 号 新
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内